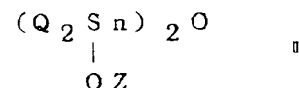
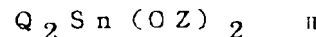
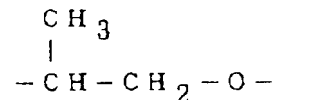


(54) CURABLE COMPOSITION

- (11) 5-125272 (A) (43) 21.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-288079 (22) 1.11.1991
 (71) KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD (72) MASAYUKI FUJITA(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L71/02, C08K5/57

PURPOSE: To obtain a curable compsn. which cures quickly and is excellent in workability by compounding a specific oxypropylene polymer with a specific compd. as a curing catalyst.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. oxypropylene polymer which has a main chain having repeating units of formula I, at least one Si-contg. group having an OH or hydrolyzable group directly attached to an Si atom, a ratio of Mw/Mn of 1.6 or lower, and a number-average mol.wt. of 6,000 or higher is compounded with 0.01-10 pts.wt. compd. of formula II or III (wherein Q is a 1-20C monovalent hydrocarbon group; and Z is Q or an org. group which has a group capable of forming a coordinate bond with Sn) as a curing catalyst.



(54) ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

- (11) 5-125273 (A) (43) 21.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-318378 (22) 6.11.1991
 (71) ASAHI GLASS CO LTD (72) TAKASHI WATABE(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C08L71/02, C08K5/57

PURPOSE: To obtain the title compsn. which cures quickly in the presence of moisture by compounding a specific silicon polymer with a specific organotin compd. in a specified wt. ratio.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. silicon-contg. polymer having at least one hydrolyzable silicon group in the molecule (e.g. a polyoxypropylene polymer having methyldimethoxysilyl groups attached to 90% of the molecular ends) is compounded with 0.01-10 pts.wt. organotin compd. having an N-substd. amido group and/or an N,N-disubstd. amino group (e.g. a reaction product of dibutyltin oxide with a reaction mixture of tetrahydrophthalic anhydride with N,N-diethylaminoethanol).

(54) RESIN COMPOSITION

- (11) 5-125275 (A) (43) 21.5.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-350586 (22) 8.11.1991
 (71) UBE IND LTD (72) RYUICHI DEGUCHI
 (51) Int. Cl.⁵. C08L77/00, C08K5/09, C09K3/00

PURPOSE: To produce a resin compsn. which has high elongation at break and impact strength in addition to the excellent strengths and heat resistance inherent in polyamides 6 and 66 and the excellent dimensional stability, resistance to antifreezing agent for road, and characteristics after absorbing water inherent in polyamides 11, 12, 1212, 612, 610, and 612.

CONSTITUTION: A resin compsn. is prepd. by mixing 65-95 pts.wt. polyamide 6 and/or 66, 35-5 pts.wt. polyamide selected from the group consisting of polyamides 11, 12, 610, 612, and 1212, and 0.01-2 pts.wt. unsatd. carboxylic acid or its anhydride at 220°C or higher in the presence of at least 0.01 pt.wt. free radical generator.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125273

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 71/02	L Q C	9167-4 J		
C 0 8 K 5/57		7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-318378

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

(22)出願日 平成3年(1991)11月6日

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 柳瀬 聖子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 小沢 茂幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】珪素含有重合体とその硬化触媒を含有する組成物を製造する。

【構成】ジカルボン酸無水物とジオクチルアミン等第2アミンやN、N-ジエチルアミノエタノール等N-置換アルカノールアミンとの反応混合物にジアルキルスズオキシドを反応させて得られる有機スズ化合物を、分子鎖末端にメチルジメトキシシリルプロピル基を有する平均分子量20000のポリオキシプロピレン重合体に含有する室温硬化性組成物。

【効果】組成物が速く硬化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有する珪素含有重合体(A)とその100重量部に対し、分子内にN-置換アミド基および/またはN、N-ジ置換アミノ基を有する有機スズ化合物(B)を0.01~10重量部含有することを特徴とする室温硬化性組成物。

【請求項2】有機スズ化合物(B)がN-置換アミドカルボン酸およびN、N-ジ置換アミノ基を有するカルボン酸から選ばれる少なくとも1つ(C)とシアルキルスズオキンド(D)との反応生成物である、請求項1の室温硬化性組成物。

【請求項3】N-置換アミドカルボン酸(C1)が、ジカルボン酸無水物と第2アミン化合物との反応生成物及びN-アシル化アミノ酸から選ばれた1つである、請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項4】N、N-ジ置換アミノ基を有するカルボン酸(C2)がジカルボン酸無水物とN、N-ジ置換アルカノールアミン化合物との反応生成物である、請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項5】加水分解性珪素基が下記一般式(1)で示される請求項1の室温硬化性組成物。



(式中R¹⁰⁰は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の炭化水素基、Xは加水分解性珪素基、aは1、2または3を示す。)

【請求項6】珪素含有重合体(A)が、主鎖がポリオキシアルキレンからなる重合体である、請求項1の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、例えば変成シリコン系樹脂として知られるような、末端に加水分解性珪素基を有する各種の化合物の硬化反応を利用して、シーリング材、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】末端に加水分解性珪素基を有する化合物のうち、特に加水分解性珪素基として、アルコキシシリル基を有する化合物を使用する場合は、室温硬化性を付与するために、いわゆる硬化触媒を使用することが通常行われる。

【0004】そのような硬化触媒としては、カルボン酸の金属塩、酸性または塩基性化合物等が知られているが、中でも有機スズ化合物および/またはスズのカルボン酸塩が一般的である。

【0005】しかしながら、ジブチルスズジラウレー

ト、ジブチルスズシオクトエート、ジブチルスズジアセテート等の4価の有機スズ化合物をアルコキシシリル基を加水分解性珪素基として有する化合物の硬化触媒として使用した場合、硬化反応が遅い、硬化物の圧縮永久歪性が不良となってしまう、等の欠点があった。

【0006】一方、例えばオクチル酸スズのような2価のスズのカルボン酸塩を硬化触媒として使用すれば、硬化も速く、また圧縮永久歪性は改善されるが、スズ化合物自体の耐湿安定性が低いことなどから、特に一液型のシーリング材用としては使用しにくいという欠点があった。

【0007】他方、特開昭57-150695号公報に、分子内にアミノ基またはアミド基を含有する有機スズ化合物の製造法ならびに、該化合物のポリウレタン樹脂への利用が記載されているが、このような化合物を加水分解性珪素基を含有する重合体の硬化触媒として利用した例はこれまでなかった。

【0008】本発明者らは、検討の結果、分子内にN-置換アミド基および/またはN、N-ジ置換アミノ基を有する有機スズ化合物が加水分解性珪素基を有する化合物の硬化触媒としてきわめて有効であることを見だし、本発明に至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は分子中に少なくとも1つの加水分解性珪素基を有する珪素含有重合体(A)とその100重量部に対し、分子内にN-置換アミド基および/またはN、N-ジ置換アミノ基を有する有機スズ化合物(B)を0.01~10重量部含有することを特徴とする室温硬化性組成物である。

【0010】本発明における、分子中に少なくとも1つの珪素含有重合体(A)は、湿分により加水分解および架橋反応が起こりゴム状弾性体へ変化する化合物である。

【0011】そのような湿分硬化性の化合物としては、これまでに数多くの化合物が検討されており、例えば特開平3-47820号公報、特開平3-72027号公報、特開平3-79627号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17553号公報等に提案されている。

【0012】特に本発明の珪素含有重合体(A)は、下記に述べるような、主鎖がポリオキシアルキレンからなるものが好ましい。そのような化合物としては、たとえば官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に加水分解性珪素基を導入して製造される。このような化合物は室温で液状であり、かつ、硬化物が比較的低温でも柔軟さを保持し、シーリング材、接着剤等へ利用する場合、好ましい特性を備えている。

【0013】ポリオキシアルキレン化合物は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、金属ポルフィリンなど触媒の存在下少なくとも1つの水酸基を有する

10

20

30

40

50

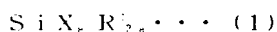
ヒドロキシ化合物などの開始剤にアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。ポリオキシアルキレン化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0014】ポリオキシアルキレン化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン化合物、ポリオキシプロピレン化合物、ポリオキシブチレン化合物、ポリオキシヘキセン化合物、ポリオキシテトラメチレン化合物およびまたはこれらの共重合体があげられる。

【0015】特に好ましいポリオキシアルキレン化合物はポリオキシプロピレン化合物であり、具体的にはポリオキシプロピレン・オールとポリオキシプロピレントリオールが好ましい。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0016】本発明における加水分解性珪素基としては、湿分存在下で加水分解および架橋反応を起こしシロキサン結合を生成する珪素基ならばよく、一般に知られている加水分解性珪素基が使用できる。

【0017】例えば、一般式(1)で表されるシリル基がよい。



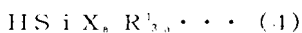
【0018】式中 R^1 は炭素数1~20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。

【0019】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミト基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキメート基、酸アミド基、ハイドライト基などがある。

【0020】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基、プロポキシ基、ブチロキシ基等が例示できる。 a は1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0021】一般式(1)で示されるシリル基のポリオキシアルキレン化合物への導入の方法は特にには限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

【0022】(イ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと一般式(4)で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。

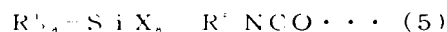


(式中 R^1 、X、 a は前記に同じ)

【0023】ここでオレフィン基を導入する方法として

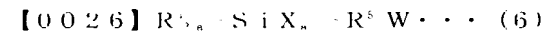
は、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、あるいはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0024】(ロ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に一般式(5)で表される化合物を反応させる方法。



(式中 R^1 、X、 a は前記に同じ。 R^2 は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0025】(ハ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(6)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。



(式中 R^1 、 R^2 、X、 a は前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)~選ばれた活性水素含有基。)

【0027】(ニ)官能基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(6)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0028】加水分解性珪素基数は全末端基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。

【0029】本発明の珪素含有重合体(A)として、分子量8000~50000の有機重合体を使用できる。分子量が該有機重合体の分子量が8000より低い場合は硬化物が硬く、かつ伸びが低いものとなり、分子量が50000を超えると硬化物の柔軟性および伸びは問題ないが、該重合体自体の粘度は著しく大きくなってしまい、実用性が低くなる。分子量は特に10000~30000が好ましい。

【0030】本発明では、珪素含有重合体(A)の硬化触媒として分子内にN-置換アミト基および、またはN、N-ジ置換アミノ基を有する有機スズ化合物(B)を使用する。ここでいうN-置換とは2つのアルキル基やシクロアルキル基で置換されたものと及び1つの窒素原子が1つのアルキル基で置換されたものすなわち環状のものも含む。

【0031】該有機スズ化合物(B)は、具体的にはN-置換アミトカルボニク酸およびN、N-ジ置換アミノ基を有するカルボニク酸から選ばれた少なくとも1つ(C)とシアルキルスズオキシド(D)との反応によって製造されるものが好ましい。

【0032】N-置換アミドカルボン酸(C1)はジカルボン酸無水物と第2アミン化合物とを反応させることによって得られる。また、N,N-ジ置換アミノ基を有するカルボン酸(C2)はジカルボン酸無水物とN,N-ジ置換アルカノールアミン化合物とを反応させることによって得られる。

【0033】使用できるジカルボン酸無水物としては、具体的には無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸などが例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0034】ジカルボン酸無水物と反応させる第2アミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン等の2級アミンやモルホリン、ピロリジン、ピペリジン等の環状アミンが例示できる。

【0035】ジカルボン酸無水物と反応させるN,N-ジ置換アルカノールアミン化合物としては、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、β-ヒドロキシエチルモルホリン、ジメチルイソプロパノールアミンなどが例示できるがこれらに限定されるものではない。

【0036】ジカルボン酸無水物と第2アミン化合物あるいはN,N-ジ置換アルカノールアミン化合物との反応は、常温で容易に進行するが、このとき、必要ならば適当な溶媒を使用してもよい。

【0037】使用できる溶媒としては、ジカルボン酸無水物に対して不活性な溶媒ならば良く、具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジグリム、ジオキサン等のエーテル系溶媒が好ましい。

【0038】特にトルエン等の芳香族炭化水素を溶媒として使用した場合は、ジカルボン酸無水物と第2アミン化合物あるいはN,N-ジ置換アルカノールアミン化合物との反応生成物を単離することなくジアルキルスズオキシド(D)を加え、脱水反応を溶媒共沸下に行いながら水を除去することで容易に有機スズ化合物(B)の合成を行うことができる。

【0039】ジアルキルスズオキシド(D)と反応させるN-置換アミドカルボン酸としては上記のジカルボン酸無水物とN,N-ジ置換アルカノールアミン化合物との反応生成物の他に、アミノカルボン酸、アミドカルボン酸として公知の化合物を使用することもできる。

【0040】そのような化合物としては、アミノ酸のN-アシル化合物があげられ、具体的には、N-メチルサルコシンのオレイルアミドであるオレイルサルコシンがあげられる。

【0041】本発明で使用するジアルキルスズオキシド(D)としては、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズ

オキシド、ジオクチルスズオキシド等が例示できる。

【0042】本発明では、使用するN-置換アミドカルボン酸およびN,N-ジ置換アミノ基を有するカルボン酸から選ばれる少なくとも1つ(C)は1種類の化合物を単独で使用しても良く、また2種類以上の化合物を混合して使用してもよい。本発明で使用するジアルキルスズオキシド(D)についても1種類を単独で使用しても、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0043】N-置換アミドカルボン酸およびN,N-ジ置換アミノ基を有するカルボン酸から選ばれる少なくとも1つ(C)とジアルキルスズオキシド(D)の反応比はカルボン酸1モルに対し、スズ原子として0.5モル以上1.0モル以下が好ましい。スズ原子が0.5モル以下ではカルボン酸が過剰で未反応となり、1.0モル以上では生成物が固体となり好ましくない。

【0044】本発明で使用する分子内にN-置換アミド基および/またはN,N-ジ置換アミノ基を有する有機スズ化合物(B)は必要に応じて適当な溶剤および/または希釈剤で希釈して使用することができる。このような方法は、特に該有機スズ化合物が固体または半固体状または非常に高粘度となった時に特に有効な方法である。

【0045】本発明の組成物は、さらに公知の種々の充填剤、可塑剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては、フェームシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、含水珪酸およびカーボンブラックのような充填剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、バントナイト、有機バントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスパルーン等の充填剤、石綿、ガラス繊維およびファイラメントのような繊維状充填剤が使用できる。

【0046】可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレシル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0047】添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、顔料、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0048】本発明の室温硬化性樹脂組成物は、特に弾性シーラント用、接着剤用として使用できる。

【0049】

【実施例】以上に本発明の実施例をあげるが、これらに限定されるものではない。有機スズ化合物(B)の製造

例を示す。

〔参考例1〕特開昭57-150695号公報記載の方法に従い、トルエンを溶媒として使用し、テトラヒドロフタル酸無水物(0.2モル)とN,N-ジエチルアミノエタノール(0.2モル)とを反応させ、反応混合物にジブチルスズオキシド(0.2モル)を添加しトルエンとの共沸により水を除去しながら反応させた。反応生成物からトルエンを留去し、油状の反応生成物Aを得た。

【0050】〔参考例2〕参考例1と同様にして、トルエンを溶媒として使用し、無水フタル酸(0.2モル)とジブチルアミン(0.2モル)とを反応させ、反応混合物にジブチルスズオキシド(0.3モル)を添加しトルエンとの共沸により水を除去しながら反応させた。反応生成物からトルエンを留去し、油状の反応生成物Bを得た。

【0051】〔参考例3〕参考例1と同様にして、トルエンを溶媒として使用し、無水マレイン酸(0.2モル)とモルホリン(0.2モル)とを反応させ、反応混合物にジブチルスズオキシド(0.2モル)とジブチル
20 スズオキシド(0.2モル)とを添加しトルエンとの共沸により水を除去しながら反応させた。反応生成物からトルエンを留去し、油状の反応生成物Cを得た。

【0052】〔参考例4〕トルエンを溶媒として使用し、オレオイルサルコシネート(0.2モル)に対し、*

*ジブチルスズオキシド(0.4モル)を水を除去しながら反応させた後、溶媒を除去して、油状の反応生成物Dを得た。

【0053】参考例で製造した反応生成物を使用し珪素含有重合体を硬化した実施例を示す。

〔実施例1〜3〕分子鎖両末端の90%にメチルジメトキシシリルプロピル基を有する平均分子量2万のポリオキシプロピレン重合体100重量部に対し、炭酸カルシウム130重量部、酸化チタン20重量部、ジブチルフタレート20重量部、水添ヒマシ油5重量部、フェノール系酸化防止剤1重量部を湿分の入らない条件下で混練した後、参考例1〜3で得られた反応生成物A〜Cを各1重量部添加し、良く混合し、それらを常温下に放置し、24時間後および48時間後の硬化状態をみた。

【0054】〔比較例1〜3〕上記の実施例中の反応生成物A〜Cの代わりに、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズオキシドを各1重量部使用し、硬化状態を調べた。

【0055】得られた結果を表1に示す。なお表1中の評価は次のとおりである。

○・・・良好
△・・・やや不良
×・・・不良

【0056】

【表1】

No.	触媒化合物	24時間後の硬化状態	48時間後の硬化状態
実施例1	反応生成物A	○	○
実施例2	反応生成物B	○	○
実施例3	反応生成物C	○	○
実施例4	反応生成物D	○	○
比較例1	ジブチルスズジラウレート	×	×
比較例2	ジブチルスズジアセテート	×	△
比較例3	ジブチルスズオキシド	×	×

【0057】

【発明の効果】本発明で使用する硬化触媒は加水分解性珪素基含有重合体を主成分とする室温硬化性組成物用の※40

※硬化触媒として優れており、従来使用していたスズ化合物を使用するよりも組成物が速く硬化するという効果を有する。